

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-120212

(43)Date of publication of application : 22.05.1991

(51)Int.Cl.

A61K 9/46
A23L 1/302
A23L 2/40
A61K 31/375
A61K 33/00
A61K 33/26
A61K 47/02
A61K 49/00
C01D 7/00

(21)Application number : 01-258047

(22)Date of filing : 02.10.1989

(71)Applicant : OTSUKA PHARMACEUT CO LTD

(72)Inventor : TAKAICHI AKIHISA
OKAMOTO TOSHIHIKO
NAKAMURA JUNJI
NAKAMURA TOSHIO
MATSUMOTO TOSHIKI

(54) EFFERVESCENT PREPARATION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an effervescent preparation having high shelf stability by blending an effervescent preparation comprising sodium carbonate or sodium hydrogencarbonate as an effervescent component with a specific amount of potassium carbonate.

CONSTITUTION: An effervescent preparation containing 8-60wt.% sodium carbonate and/or sodium hydrogencarbonate as an effervescent component is blended with 0.2-13wt.% potassium carbonate. The objective effervescent preparation is pharmaceutically manufactured by mixing any of drugs (e.g. vitamin or iron salt) selected depending upon use with the above mentioned component and an organic acid as a neutralizing agent and further optionally adding various kinds of additives. The effervescent preparation prevents foaming during preservation and maintains commercial values such as color or taste for a long period of time without losing the values.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報

(11) 特許番号

第2818892号

(45) 発行日 平成10年(1998)10月30日

(24) 登録日 平成10年(1998) 8 月 28 日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
A 6 1 K 9/46		A 6 1 K 9/46
A 2 3 L 2/00		31/375
	2/40	33/26
A 6 1 K 31/375		47/02
33/26		49/00
		J
		C

請求項の数 5 (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平1-258047
(22) 出願日 平成1年(1989)10月2日
(65) 公開番号 特開平3-120212
(43) 公開日 平成3年(1991)5月22日
審査請求日 平成3年(1991)12月27日
審判番号 平7-16570
審判請求日 平成7年(1995)7月31日

(73) 特許権者 999999999
大塚製薬 株式会社
東京都千代田区神田司町2丁目9番地
(72) 発明者 高市 晶久
徳島県鳴門市鳴門町高島字高島172-3
(72) 発明者 岡本 俊彦
徳島県徳島市国府町府中632
(72) 発明者 中村 順二
奈良県奈良市右京5丁目9番地22-402
(74) 代理人 弁理士 三枝 英二 (外2名)

合議体
審判長 吉村 康男
審判官 谷口 浩行
審判官 田中 穰治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 発泡剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】炭酸ナトリウム及び(又は)炭酸水素ナトリウムを発泡成分として含有する発泡剤において、製剤中に炭酸ナトリウム及び(又は)炭酸水素ナトリウムを10~35重量%及び炭酸カリウムを0.3~1.0重量%含有させたことを特徴とする安定化された発泡剤。

【請求項2】炭酸ナトリウム及び(又は)炭酸水素ナトリウムを発泡成分として10~35重量%含有する発泡剤中に、炭酸カリウムを0.3~1.0重量%含有させることを特徴とする発泡剤の安定化方法。

【請求項3】L-アスコルビン酸5~30重量%、並びに炭酸ナトリウム及び(又は)炭酸水素ナトリウム10~35重量%を必須成分として含有すると共に、製剤中に炭酸カリウムを0.3~1.0重量%含有させることにより安定化されたL-アスコルビン酸補給用発泡剤。

【請求項4】鉄含有化合物を鉄として0.01~3.5重量%、並びに炭酸ナトリウム及び(又は)炭酸水素ナトリウム10~35重量%を必須成分として含有すると共に、製剤中に炭酸カリウムを0.3~1.0重量%含有させることにより安定化された鉄補給用発泡剤。

【請求項5】鉄含有化合物を鉄として0.1~10重量%、並びに炭酸ナトリウム及び(又は)炭酸水素ナトリウム8~35重量%を必須成分として含有すると共に、製剤中に炭酸カリウムを0.3~1.0重量%含有させることにより安定化されたNMR造影用鉄含有発泡剤。

【発明の詳細な説明】

産業上の利用分野

本発明は、発泡剤の安定化方法、発泡剤の安定化剤及び高度の保存安定性を有する発泡剤に関する。

従来の技術及び問題点

3

発泡製剤は、発泡成分として炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム等と、中和剤として有機酸とを含有する製剤である。これを水に接触させると発泡成分と有機酸が中和反応を起こし、炭酸ガスを発生して製剤の崩壊、分散又は溶解が促進される。この種の製剤は吸湿性が高く、しかも中和反応は少量の水で起きるため、保存中はできるだけ乾燥状態を保つ必要があった。密閉容器中で保存しても、製剤化の際に残留する水分や結晶水で反応が起こる危険がある。保存中に炭酸ガスが発生すると、密閉保存容器の内部圧力が増加し、容器の変形や破損が生じる場合があり、又、使用時に製品が発泡しない原因となる。保存中の発泡は特に高温になると加速され、更に発生した炭酸ガス及び反応水が反応を加速する。従って、これを防止し商品価値を保つため乾燥剤の使用等の対策が不可欠であった。

本発明は、保存中の安定性に優れた発泡製剤を提供することを目的としてなされたものである。

本発明者らは、驚くべきことに、炭酸カリウムを発泡製剤中に添加すると製剤が安定化し、乾燥剤の使用等の対策の必要なしに高度の保存安定性が得られることを見出したし、ここに発明を完成した。

問題点を解決するための手段

即ち本発明は、炭酸ナトリウム及び（又は）炭酸水素ナトリウムを発泡成分として含有する発泡製剤において、製剤中に炭酸ナトリウム及び（又は）炭酸水素ナトリウムを10～35%（重量%、以下同じ）及び炭酸カリウムを0.2～1.0%含有させたことを特徴とする安定化された発泡製剤を提供するものである。

本発明は又、上記発泡製剤の安定化方法及び安定化剤をも提供するものである。

本発明の発泡製剤は、高度の保存安定性を有するものであり、保存中の発泡が防止され、色や味等の商品価値が損なわれず長期間維持される。また本発明の発泡製剤は、その使用時の反応性が、保存前と同等のまま長期間保たれる。しかも本発明の炭酸カリウムによる安定化は、安定化剤を配合しても、それによって発泡製剤の発泡性及び味等を損なうことがない。

本発明の発泡製剤に含有される安定化剤としての炭酸カリウムは、製剤の0.2%以上で安定効果を示す。味や溶解性等を損なわないため1.0%以下で使用するのがよい。好ましくは0.3～1.0%がよい。使用する炭酸カリウムとしては特に限定されないが、結晶水等の水分を含まないものが好ましく、例えば無水炭酸カリウムがより好ましい。

本発明の発泡製剤は、発泡成分として炭酸水素ナトリウムおよび（又は）炭酸ナトリウムを含有する。上記発泡成分の本発明製剤への配合割合は、製剤の形状、用途、使用目的等により適当に選ぶことができる。発泡性を得るため、好しくは10～35%の範囲から選択されるのが良い。

4

本発明発泡製剤は、通常発泡製剤に使用される有機酸を中和剤として含有する。上記中和剤としては製剤の形状、用途、使用目的等により、例えばクエン酸、酒石酸、フマル酸、アスコルビン酸、乳酸及びリンゴ酸の中から単独又は複数選ぶことができる。上記中和剤の本発明製剤への配合割合は、発泡成分の含有量により適当に選択し、中和剤全体で製剤の10～70%とするのが良い。

上記発泡成分及び中和剤の配合により、本発明製剤はこれを水に溶解させた溶液のpHが酸性となり、良好な溶解性を得、炭酸ガスの発生が充分に行われ、水溶液の味も美味しいものとなる。

本発明の発泡製剤は、使用目的により選択される各種の薬剤、例えばビタミン類、鉄塩等を含有できる。例えばこれを栄養剤として用いる場合は、ビタミン類、鉄塩、他の無機塩類及び糖類等を配合できる。又、これをNMR造影剤として用いる場合は各種造影剤用金属塩類、例えば鉄塩等が配合できる。

また本発明の発泡製剤には、上記薬剤のほか必要に応じ各種の添加剤を添加でき、例えば結合剤、賦形剤、崩壊剤、滑沢剤、増粘剤、表面活性剤、浸透圧調整剤、電解質、甘味料、香料、色素、pH調節剤等を適宜添加配合することができる。

本発明製剤の製造は、通常の発泡製剤の製造法と同様にして炭酸カリウムを配合して行うことができ、直接粉末圧縮法又は、乾式又は湿式顆粒圧縮法等によって製造できる。

本発明製剤の形態は、錠剤のほか、水中に溶解分散させて用いられる適宜の形態、例えば顆粒剤、散剤、カプセル剤等の形態であつてもよい。

本発明製剤の投与形態は、その使用目的により異なるが、これを経口投与する場合は、製剤を水中に投入すれば、経口投与に適した飲料形態となる。

その投与量は、使用目的により、又これを適用すべき生体の年齢、性別、体重や疾患の程度等に応じて適宜決定され、特に限定されるものではないが、経口投与される場合は、約1.5～6.0gの本発明製剤を1回に水100～300mlに溶かして服用させればよい。

以下に本発明の好ましい実施態様として、L-アスコルビン酸補給用発泡製剤、鉄補給用発泡製剤及びNMR造影用鉄含有発泡製剤を挙げる。

L-アスコルビン酸補給用発泡製剤は、中和剤としてのL-アスコルビン酸5～30%、並びに炭酸ナトリウム及び（又は）炭酸水素ナトリウム10～35%を必須成分として含有することにより特徴付けられる。本製剤は中和剤として上記L-アスコルビン酸の他に上述の各種中和剤を含有できる。配合割合は中和剤全体で製剤の10～70%とするのがよい。

鉄補給用発泡製剤は、鉄含有化合物を鉄として0.01～3.5%、並びに炭酸ナトリウム及び（又は）炭酸水素ナトリウム10～35%を必須成分として含有することにより

特徴付けられる。

本製剤を構成する鉄含有化合物としては、例えばクエン酸鉄アンモニウム、クエン酸第一鉄ナトリウム、クエン酸鉄、グルコン酸第一鉄、ピロリン酸第一鉄、ピロリン酸第二鉄、乳酸鉄、硫酸第一鉄、塩化第二鉄、三二酸化鉄、鉄クロロフインナトリウム、フマル酸第一鉄、スレオニン鉄、オロチン酸第一鉄、含糖酸化鉄、グルコン酸第二鉄等を例示でき、之等の内では特にクエン酸鉄アンモニウム、クエン酸第一鉄ナトリウム及びクエン酸鉄が好ましい。之等の鉄含有化合物はそれぞれ入手される形態、通常粒度が200 μ m以下の粉末形態で本発明に有利に利用される。また之等は単独で本製剤に配合されてもよく、2種以上を混合して配合されてもよい。その配合量は鉄として0.01~3.5%、好ましくは0.6~0.06%の範囲から選択されるのがよい。この範囲内での配合によって、本製剤に所期の優れた鉄補給効果をもたらす。特に好ましい上記鉄含有化合物の配合量としては、クエン酸鉄アンモニウムでは0.6~1.8%、クエン酸第一鉄ナトリウムでは0.6~3.9%、クエン酸鉄では0.4~1.8%とするのがよい。

本製剤の含有する発泡成分及び中和剤の配合割合は、発泡成分として炭酸ナトリウム及び（又は）炭酸水素ナトリウム8~35%及び中和剤10~70%の範囲から選択されるのがよい。特に炭酸ナトリウムは9~35%、好ましくは22~26%、炭酸水素ナトリウムは8~35%、好ましくは20~35%の範囲から選ばれるのがよい。その内でも炭酸水素ナトリウムを単独で20~35%の範囲で用いるのが最も好ましい。また中和剤は、20~70%、好ましくは30~40%の範囲から選択され、特にソーダ石炭酸を20~25%及びアスコルビン酸を8~15%の範囲内で使用するものが最も好ましい。上記成分の配合により本製剤所期の優れた効果が達成される。

NMR造影用鉄含有発泡製剤は、鉄含有化合物を鉄として0.1~10%、並びに炭酸ナトリウム及び（又は）炭酸水素ナトリウム8~35重量%を必須成分として含有することにより特徴付けられる。

本製剤を構成する鉄含有化合物は、上記鉄補給用発泡製剤と同一の化合物の中から選択される。これらの内では、味が良く、飲みやすく、造影効果に優れる点より、特にクエン酸鉄アンモニウム、クエン酸第一鉄ナトリウム、クエン酸鉄等が好ましい。付磁気モーメントの観点からは3価の鉄塩が好ましい。之等はいずれも医薬品分野、食品分野等において広く用いられており安全性の高いものである。之等の鉄含有化合物はそれぞれ入手される形態、通常粒度が200 μ m以下の粉末形態で、一種単独で又は2種以上組み合わせ、本製剤に有利に利用できる。その配合量は鉄として0.1~10%、好ましくは0.5~5%の範囲から選択されるのがよい。この配合量は発泡錠剤形態の本製剤を例にとれば、1錠当たり約10~300mg、好ましくは約25~100mgの範囲とされ、散剤形態では

1包当たり上記と同重量範囲とされるのがよい。上記範囲内での配合により本製剤に所期の優れたNMR造影効果がもたらされる。

本製剤中への発泡成分及び中和剤の配合割合は、発泡成分として炭酸ナトリウム及び（又は）炭酸水素ナトリウム8~35%及び中和剤10~70%の範囲から選択される。特に炭酸ナトリウムは9~35%、好ましくは22~26%、炭酸水素ナトリウムは8~35%、好ましくは20~35%の範囲から選ばれるのがよい。中和剤は好ましくは20~50%、より好ましくは30~40%の範囲から選ばれ、特に炭酸水素ナトリウム等に対して当量以上用いられるのがよい。この発泡成分の配合により、本製剤所期の優れた効果が奏される。

かくして得られる本発明のNMR造影剤は、水中に投入後経口投与され、その投与量は、造影すべき生体の臓器乃至組織に応じて適宜決定される。例えば膀胱のコントラスト造影の場合には、本製剤（1錠1.5~6.0gに調製された錠剤もしくは1包1.5~6.0gに調製された散剤）の1~2錠もしくは1~2包を水100~300mlに溶かして服用させればよい。

発明の効果

本発明の発泡製剤は、高度の保存安定性を有するものであり、保存中の発泡が防止され、色や味等の商品価値が損なわれず長期間維持される。また本発明の発泡製剤は、その使用時の反応性が、保存前と同等のまま長期間保たれる。しかも本発明の炭酸カリウムによる安定化は、安定化剤を配合しても、それによって発泡製剤の発泡性及び味等を損なうことがない。

実施例

以下、本発明をさらに詳しく説明するため製剤例及び安定性試験を実施例として挙げる。以下の%はすべて重量%とする。

（製剤例）

（製剤例1）
（製剤例2）

グラニュー糖	34%
ソーダ石炭酸	21%
ソーダ石炭酸	20%
甘味料	適量
炭酸水素ナトリウム	21%
塩化ナトリウム	適量
炭酸カリウム	0.5%
香料・着色料	微量
100%（全量5g）	

上記成分を混合し、直接打錠により調製し（錠剤）、又は各成分を秤料混合し分包し（散剤）、或いは各成分を秤量混合し、造粒乾燥後、分包して（顆粒剤）、製剤を製造した。

以下製剤例1と同様にして製剤例2~10を調剤した。

（製剤例2）

グラニュー糖	40%
Ｌ－アスコルビン酸	10%
Ｌ－酒石酸	23%
甘味料	適量
炭酸水素ナトリウム	22%
クエン酸ナトリウム	適量
炭酸カリウム	0.4 %
香料・着色料	微量
100 % (全量5g)	

鉄補給用発泡剤の製剤例

製剤例3

グラニュー糖	40%
Ｌ－アスコルビン酸	11%

第

1

表

* Ｌ－酒石酸	23%
甘味料	適量
クエン酸鉄アンモニウム	0.8 %
炭酸水素ナトリウム	22%
シアノコバラミン	微量
クエン酸ナトリウム	微量
炭酸カリウム	0.4 %
香料・着色料	微量
100 % (全量4.6g)	

製剤例3と同様にして第1表の鉄補給用発泡剤例

9を製造した。

構成成分(%)	製剤例No.					
	4	5	6	7	8	9
グラニュー糖	40	40	40	40	40	40
Ｌ－アスコルビン酸	11	11	11	11	11	11
Ｌ－酒石酸	23	23	23	23	23	23
甘味料	適量	適量	適量	適量	適量	適量
炭酸水素ナトリウム	22	22	22	22	21	21
クエン酸鉄アンモニウム	0.8	0.8	0.8	0.8	—	—
クエン酸第一鉄ナトリウム	—	—	—	—	1.2	—
クエン酸鉄	—	—	—	—	—	0.8
シアノコバラミン	微量	微量	微量	微量	微量	微量
クエン酸ナトリウム	適量	適量	適量	適量	適量	適量
香料・色素	適量	適量	適量	適量	適量	適量
炭酸カリウム	0.3	0.4	0.5	1.0	0.5	0.6
全重量 (g)	4.6	4.6	4.7	4.6	4.7	4.7

NMR造影用発泡剤の製剤例

製剤例10

グラニュー糖	40%
Ｌ－酒石酸	29%
甘味料	適量
クエン酸鉄アンモニウム	3.6 %
炭酸水素ナトリウム	24%
シアノコバラミン	微量
炭酸カリウム	0.5 %
香料・着色料	適量
100% (全量4g)	

<安定性試験>

下記の製剤A及び製剤Bの各錠剤の安定性を、該製剤に於いて炭酸カリウムを添加しない錠剤（炭酸カリウム無添加錠）を対照として、比較試験した。各錠剤は直接打錠により製剤し、アルミラミネートグラシン紙で個別に包装し、恒温室に保存し、安定性効果の判定に供した。試験項目は以下の通りである。

1) 包材の膨れ

包材中のガス発生量を目盛り付きシリンジで抜き取り、容積を測定した。

2) 錠剤の変色

色差計（カラーエースMODEL TC-I 東京電色（株）製）を使用し、経変開始前の錠剤（打錠後4℃保存）をスタンダードとして錠剤表面の色の経時変化をNBS単位（ΔE=色差）及びLabで表した。

*NBS単位と感覚との関係の目安

感覚の差	NBS単位
微かに	0 ~0.5
わずかに	0.5 ~1.5
感知せられる程に	1.5 ~3.0
目立つ程に	3.0 ~6.0
大いに	6.0 ~12.0
多大に	12.0以上

（参照：「色に関する事柄」日本電色工業）

*Lab

L:数値が大きいほど明度が高い。

a: (+) 側では赤の度合い、(-) 側では緑の度合い

を示す。

b: (+) 側では黄の度合い、(-) 側では青の度合いを示す。

3) 溶解時間

8~9℃の冷水約140mlに錠剤を投入し完全に溶解するまでの時間を測定した。

4) 味の変化

経時変化開始前の錠剤(打錠後4℃冷所保存品)との比較を2名で官能試験により行い、5段階の点数評価によって表した。

1点: 変化なし

2点: 僅かに変化があるが問題なし

3点: 変化が認められる

4点: 明らかに変化が認められる

5点: 大いに変化あり

製剤例A

精製白糖	34%
L-アスコルビン酸	21%
L-酒石酸	19%
甘味料	適量
炭酸水素ナトリウム	21%
塩化ナトリウム	適量
炭酸カリウム	0.5%
香料	適量
100% (全量4.7g)	

以下に製剤例Aの安定性試験の結果を示す。

1) 包材の腫れ

経変の条件	炭酸カリウム無添加錠	製剤例A
37℃		
1ヶ月	5.5ml	0.5ml
2ヶ月	7.8ml	0.4ml
3ヶ月	12.7ml	0.6ml
25℃		
1ヶ月	6.0ml	1.5ml
3ヶ月	6.5ml	1.5ml

2) 錠剤の変色

* NBS単位

経変の条件	炭酸カリウム無添加錠	製剤例A
37℃		
1ヶ月	12.79	2.20
2ヶ月	20.63	2.88
3ヶ月	29.81	6.34
25℃		
1ヶ月	7.86	1.40
3ヶ月	10.64	1.26

* Lab

経変の条件	炭酸カリウム無添加錠			製剤例A		
	L	a	b	L	a	b
開始時	86.06	-0.77	3.83	86.05	-0.84	4.92
37℃						
1ヶ月	80.21	-0.99	15.20	84.50	-0.42	6.43
2ヶ月	74.51	0.28	20.89	84.27	-0.21	7.09
3ヶ月	64.15	4.86	23.25	83.23	-0.99	10.60
25℃						
1ヶ月	83.22	-1.22	11.15	84.99	-0.58	5.80
3ヶ月	81.86	-1.24	13.59	85.25	-0.39	5.78

3) 溶解時間

経変の条件	炭酸カリウム無添加錠	製剤例A
開始時	1'53"	1'25"
37℃		
1ヶ月	2'15"	1'28"
2ヶ月	2'05"	1'25"
3ヶ月	2'40"	1'40"
25℃		
1ヶ月	2'31"	1'40"

4) 味の変化

経変の条件	炭酸カリウム無添加錠	製剤例A
37℃		
1ヶ月	5点	1点
2ヶ月	5点以上	2点
3ヶ月	5点以上	2点
25℃		
1ヶ月	2点	1点
3ヶ月	3点	1点

製剤例B

精製白糖	40%
L-アスコルビン酸	11%
L-酒石酸	23%
甘味料	適量
炭酸水素ナトリウム	22%
クエン酸鉄アンモニウム	0.8%
シアノコバラミン	微量
クエン酸ナトリウム	適量
炭酸カリウム	0.4%
香料及び色素	適量
100% (全量4.6g)	

以下に製剤例Bの安定性試験の結果を示す。

1) 包材の膨れ

経変の条件	炭酸カリウム無添加錠	製剤例B
開始時	2.5ml	2.5ml
37°C		
1ヶ月	3.2ml	2.6ml
2ヶ月	5.5ml	2.6ml
3ヶ月	6.2ml	2.6ml
25°C		
1ヶ月	2.0ml	2.5ml
3ヶ月	3.2ml	2.5ml

2) 錠剤の変色

* NBS単位

経変の条件	炭酸カリウム無添加錠	製剤例B
37°C		
1ヶ月	3.31	1.11
2ヶ月	6.26	1.64
3ヶ月	12.82	1.99
25°C		
1ヶ月	2.46	0.60
3ヶ月	2.90	1.02

* Lab

経変の条件	炭酸カリウム無添加錠			製剤例B		
	L	a	b	L	a	b
開始時	76.18	1.15	12.98	75.18	1.23	11.50
37°C						
1ヶ月	73.79	3.02	11.66	74.80	2.10	10.93
2ヶ月	70.27	2.53	14.50	76.82	1.30	11.53
3ヶ月	63.63	3.20	14.57	74.06	2.83	11.13
25°C						
1ヶ月	74.32	2.43	12.00	74.88	1.59	11.12
3ヶ月	73.98	2.91	12.30	74.55	1.99	11.75

3) 溶解時間

経変の条件	炭酸カリウム無添加錠	製剤例B
開始時	2'10"	1'43"
37°C		
1ヶ月	2'40"	1'50"
2ヶ月	2'55"	1'55"
3ヶ月	3'00"	1'55"
25°C		
1ヶ月	2'10"	1'50"
3ヶ月	2'05"	1'55"

4) 味の変化

経変の条件	炭酸カリウム無添加錠	製剤例B
37°C		
1ヶ月	2点	1点
2ヶ月	3点	1点
3ヶ月	5点	2点
25°C		
1ヶ月	1点	1点
3ヶ月	1点	1点

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号

F I

A 61 K 47/02

A 23 L 2/40

49/00

(72) 発明者 中村 利夫

(72) 発明者 松本 敏明

徳島県板野郡北島町新喜来字二分1-115

徳島県徳島市川内町加賀須野463-10
大塚製薬株式会社今切寮内

(56)参考文献 特開 昭47-35116 (J P, A)